

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2002-524612
(P2002-524612A)

(43) 公表日 平成14年8月6日(2002.8.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 1 1 C 3/00		C 1 1 C 3/00	4 B 0 1 8
A 2 3 D 7/015		A 2 3 L 1/307	4 B 0 2 6
	9/007	C 1 1 C 3/10	4 H 0 5 9
A 2 3 L 1/307		A 2 3 D 7/00	5 0 2
C 1 1 C 3/10			9/00 5 1 6
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-569642(P2000-569642)
(86) (22) 出願日 平成11年9月10日(1999.9.10)
(85) 翻訳文提出日 平成13年3月14日(2001.3.14)
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 9 / 2 0 6 4 3
(87) 国際公開番号 W O 0 0 / 1 5 0 4 3
(87) 国際公開日 平成12年3月23日(2000.3.23)
(31) 優先権主張番号 6 0 / 0 9 9 , 8 3 0
(32) 優先日 平成10年9月11日(1998.9.11)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ダニスコ カルター アメリカ, インコー
ポレーテッド
アメリカ合衆国, ニューヨーク州 10502
-2899, アーズリィー, ソーミル リヴァ
ー ロード 430
(72) 発明者 チャン, ピング, ウー
アメリカ合衆国, コネチカット州06385,
ウォーターフォード, 11 トランブル
ロード
(74) 代理人 弁理士 松井 光夫

最終頁に続く

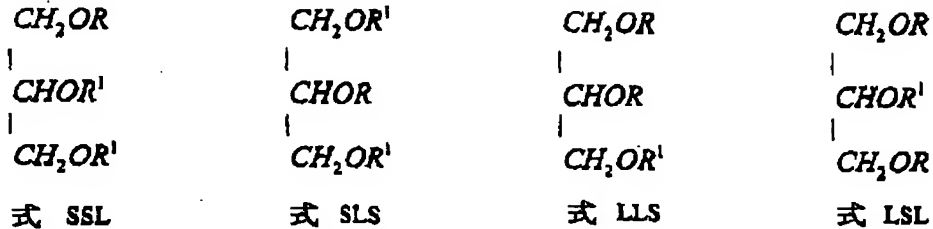
(54) 【発明の名称】 カロリーが低減された可塑性脂肪組成物

(57) 【要約】

短鎖 ($C_2 \sim C_4$)、飽和長鎖 ($C_{15} \sim C_{22}$) 及び
モノ不飽和長鎖 ($C_{15} \sim C_{22}$) 脂肪酸残基の様々な
組み合わせをもつトリグリセリドの混合物を基礎とする
カロリーが低減された可塑性脂肪組成物、及びそのよう
な組成物をショートニングやマーガリンのような可食性
組成物に使用することが記載されている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式の2又はそれ以上のトリグリセリドのトリグリセリド混合物



(式中、各Rは独立に16～22個の炭素原子を有する長鎖脂肪酸残基であり、
各R¹は独立にアセチル、プロピオニル及びブチリル基からなる群から選択される短鎖脂肪酸残基であり、

前記混合物はジ短鎖（式SSL及びSLS）種を約40重量%～約95重量%及びジ長鎖（式LLS及びLSL）種を約5重量%～約60重量%含む（重量%は、ジ短鎖種及びジ長鎖種の総重量に基づく）、

R基の約3重量%～約40重量%は不飽和であり、前記不飽和は実質上モノ不飽和である（重量%は、混合物中のR基の総重量に基づく）を含むカロリーが低減された可食性可塑性脂肪組成物であって、

前記トリグリセリド混合物は周囲温度で可塑性であり、かつ

前記組成物はトリグリセリド可塑化添加剤を約20重量%以下含む（重量%は、組成物の総重量に基づく）ところの組成物。

【請求項2】 トリグリセリド中のR基が、コーン油、大豆油、ヒマワリ油、ペニバナ油、カノーラ油、ゴマ種油、オリーブ油及びそれらの混合物から成る群から選択される部分的に水素添加された油から誘導される請求項1記載の組成物。

【請求項3】 前記組成物が、7 kcal/g未満をもたらすように処方されている請求項1～2のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項4】 各Rは独立に16～20個の炭素原子を有する長鎖脂肪酸残基である請求項1～3のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項5】 前記混合物が、式SSL及び式SLSのジ短鎖種を約40重量%～約85重量%及び式LLS及び式LSLのジ長鎖種を約15重量%～約60重量%含む（重量%は、ジ短鎖種及びジ長鎖種の総重量に基づく）請求項1～4のい

いずれか一つに記載の組成物。

【請求項6】前記混合物が、式SSL及び式LSLのジ短鎖種を約60重量%～約80重量%及び式LLS及び式LSLのジ長鎖種を約20重量%～約40重量%含む（重量%は、ジ短鎖種及びジ長鎖種の総重量に基づく）請求項1～4のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項7】R基の約5重量%～約30重量%が不飽和であり、前記不飽和は実質的にモノ不飽和である（重量%は、混合物中のR基の総重量に基づく）請求項1～6のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項8】R基の約5重量%～約20重量%が不飽和であり、前記不飽和は実質的にモノ不飽和である（重量%は、組成物の総重量に基づく）請求項1～6のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項9】前記組成物が、トリグリセリド可塑化添加剤を約10重量%以下含む（重量%は、組成物の総重量に基づく）請求項1～8のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項10】前記組成物が、トリグリセリド可塑化添加剤を実質的に含まない請求項1～8のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項11】改善が、ショートニングによりもたらされるカロリー量を低減するために、可食性脂肪の少なくとも一部をカロリーが低減された可食性の可塑性脂肪組成物で置換することを含み、該可食性可塑性脂肪組成物が請求項1～10のいずれか一つに記載の組成物である、可食性脂肪を基礎とする改善されたショートニング。

【請求項12】改善が、マーガリンによりもたらされるカロリー量を低減するために、可食性脂肪の少なくとも一部をカロリーが低減された可食性可塑性脂肪組成物で置換することを含み、該可食性可塑性脂肪組成物が請求項1～10のいずれか一つに記載の組成物である、可食性脂肪を基礎とする改善されたマーガリン組成物。

【請求項13】改善が、可食性乳化物によりもたらされるカロリー量を低減するために、可食性脂肪の少なくとも一部をカロリーが低減された可食性可塑性脂肪組成物で置換することを含み、該可食性可塑性脂肪組成物が請求項1～10のい

ずれか一つに記載の組成物である、可食性脂肪を基礎とする水層と脂肪層を有する改善された可食性乳化物組成物。

【請求項14】可食性脂肪の少なくとも一部をカロリーが低減された可食性可塑性脂肪組成物で置換することにより、可食性脂肪を基礎とするショートニングによりもたらされるカロリー量を低減する方法において、可食性可塑性脂肪組成物が請求項1～10のいずれか一つに記載の組成物である方法。

【請求項15】可食性脂肪の少なくとも一部をカロリーが低減された可食性可塑性脂肪組成物で置換することにより、可食性脂肪を基礎としたマーガリン組成物によりもたらされる由来のカロリー量を低減する方法において、可食性可塑性脂肪組成物が請求項1～10のいずれか一つに記載の組成物である方法。

【請求項16】可食性乳化物によりもたらされるカロリー量を低減するために、脂肪相の少なくとも一部をカロリーが低減された可食性可塑性脂肪組成物で置換することによって、水性層と脂肪層を有する可食性乳化物組成物によりもたらされるカロリー量を低減する方法において、可食性可塑性脂肪組成物が請求項1～10のいずれか一つに記載の組成物である方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は概して、短鎖（ $C_2 \sim C_4$ ）及び長鎖（ $C_{16} \sim C_{22}$ ）脂肪酸残基の様々な組み合わせをもつトリグリセリドの混合物を基礎とするカロリーが低減された可食性の可塑性脂肪組成物、及びそのような組成物をショートニングやマーガリンのような可食性組成物に使用することに関する。より詳しくは、本発明のカロリーが低減された可塑性脂肪組成物は、一部の長鎖脂肪酸残基はモノ不飽和を含み、かつ可塑性脂肪組成物は低融点油又は高融点脂肪のような通常のトリグリセリド可塑剤の添加を実質的に含まないトリグリセリド混合物を基礎としている。

【0002】**【従来技術】**

食餌性脂肪は、すべての栄養物の中で最も濃縮されたエネルギー源であり、炭水化物又はタンパク質のいずれかによりもたらされるよりも約2倍量の9 kcal/gを供与する。アメリカ人の食物中における脂肪の量は、最近の60年間に約25%増加し（Mead, J., 著 *Lipids*, Plenum, N. Y., 1986年, 459頁）、従って現在における脂肪は、日常のカロリー摂取のおよそ40%（又はそれ以上）を供給している。

【0003】

脂肪は、大部分の食物フレーバーは脂溶性であるため食物の嗜好性やフレーバーに寄与し、また脂肪食物はタンパク質や炭水化物を含む食事よりもより長い間胃に残るため飽満に寄与する。その上脂肪は、成長及び多くの体機能の維持に重要であると示されている脂溶性ビタミンA、D、E、及びK、及び必須脂肪酸のキャリアーである。それゆえ、主な研究努力は、カロリーにではなくて、脂肪として同じ機能及び官能特性を提供する食品物質を生産する方法に集中されてきた。合成脂肪が作り出され、現在安全性について試験が進行中である。不幸なことに、多くの消費者は、このタイプの食品添加物の合成の意味を心配しており、それが提供する有利性を利用しないであろう。その結果として、カロリーにおいて

低くかつ機能性において高い脂肪であるが、人造であると認識されない脂肪への需要がある。

【0004】

脂肪の最も豊富なグループは、トリグリセリド、すなわちグリセロール（1，2，3-プロパントリオール）の脂肪酸エステルである。天然脂肪は広い範囲の機能性をもち、人間の消化過程により様々な方法で処理される。

【0005】

初期の研究では、高い融点をもつトリグリセリド脂肪は消化されにくいことが報告された（Deuel, H. J., The Lipids, II巻, Interscience Publishers, 1955年, 218～220頁）。後期の研究では、消化性と融点の関係が疑問とされ、代わって脂肪酸置換基の鎖長や不飽和度が精査された。4～10個までの炭素原子を有する直鎖飽和脂肪酸は完全にラットにより消化され、10～18個の炭素原子を有するものは順に消化されづらく、18個又はそれ以上の炭素を有するものはわずかに吸収されるのみであった。一方、モノ不飽和酸は、6個の炭素を有する飽和酸とほぼ同じであった（Carroll, K. K., J. Nutr. 64巻: 399～410頁（1957年）408頁）。

【0006】

ヒトにおける他のトリグリセリド代謝研究において、予測性が限られることがわかった。一つの研究では、89%のステアリン酸（C18）及び11%パルミチン酸（C16）残基をもつ飽和されている長鎖トリグリセリドを主に含む椰子油画分は31%が吸収され、コーン油の98%と比較される（Hashim, S. A., and Babayan, V. K., Am. J. Clin. Nutr. 31: S273～276（1978年））。しかしながら、食物脂肪のステアリン酸含量の増加はそれ自体被吸収性を減少せず、むしろ被吸収性は存在するトリステアリン（例えば、3個のステアリン酸残基を有するトリグリセリド、Mattson, F. H., J. Nutr. 69: 338～342（1959年））の量の増加によって減少されることがわかった。この観察に加えて、食物カルシウム及びマグネシウムの存在又は不存在において、1位と3位にオレイン酸を有

するトリグリセリドの2位でエステル化された場合にはステアリン酸がラットによりよく吸収されたが、しかし2番目のステアリンが1位に付加された場合には吸収が減少した発見が加わった (Mattson, F. ら, J. Nutr. 209巻: 1682~1687 (1979年)、表3、1685頁)。1位にあるステアリン酸は、食物カルシウム及びマグネシウムの不存在下 (存在下ではなく) において、2位と3位にオレインを有するトリグリセリドからよく吸収された (同上文献)。ステアリンが1及び3位の両方にあるときは、吸収は食物カルシウム及びマグネシウムがあってもなくても減少したが、カルシウムとマグネシウムは十分である場合、効果はよりはっきりとしていた (同上文献)。

【0007】

パルミチン酸の消化性についてもまた研究された。一般に幼児に食べさせる自然に生ずる脂肪において、パルミチン酸、は、トリグリセリドの1又は3位よりも2位に位置している場合にラットによりよく吸収された。また総脂肪吸収は、1位と3位にパルミチン酸及びステアリン酸の含量が増加することにより反対に影響された (Tomereilli ら, J. Nutr. 95: 583~590 (1968年))。

【0008】

ステアリン酸の多いトリグリセリドは、そうでないものより少なく利用されるが、それらはまた高い融点である傾向がある。トリステアリンは室温で固体であり、アルファ形は、55℃で溶け、固化すると72℃で溶けるベータ形に逆戻りする白色結晶である。2位に短鎖又は中間鎖の脂肪酸を有する1, 3-ジステアリンの融点は高い (Lovegren, N. V., and Gray, M. S., J. Amer. Oil Chem. Soc. 55: 310~316 (1978年))。しばしば2位にオレインを有するステアリン酸及び/又はパルミチン酸の対称のジ飽和トリグリセリドは、ほとんど常に体温付近で溶ける。また、この特性はココアバター及びハードバター代替物 (参照、例えば米国特許明細書第4364868号、米国特許明細書第4839192号、米国特許明細書第4873109号)、及びマーガリン及びショートニングのためのハードストック (参照、例えば米国特許明細書第4390561号、米国特許明細書第444746

2号、米国特許明細書第4486457号、米国特許明細書第4865866号及び米国特許明細書第4883684号) にとって有利である。それらの機能性、高い融点、高いステアリンの故に、脂肪は、より多くの可塑性又は液状のトリグリセリドを必要とする食物組成物への応用を制限する。

【0009】

脂肪は、一般の脂肪又は油において起こる脂肪酸の一部が酢酸に置換されることにより調製され、かくして短鎖の酢酸置換基及び長鎖の置換基を有するトリグリセリドを作る。ステアリン酸の多い飽和脂肪酸のために、一部のステアリル基のアセチル基への置換は、融点を低くする。これらのアセトグリセリドは1950年代の間に研究され、消化性であることがわかった。摂食試験は、モノ及びジアセチン脂肪の栄養価は、対応する従来のトリグリセリドを与えられたそれと、動物にとって本質的に同じであった (Mattson, F. H. ら, J. Nutr. 59: 277~285頁 (1956年))。しかしながら、アセトオレインはアセトステアリンより、より消化性であり (Ambrose, A. M., and Robbins, D. J., J. Nutr. 58: 113~124頁 (1956年))、また唯一の食物脂肪としてアセトステアリンが給餌された場合、動物は貧弱に育った (Coleman, R. D. ら, J. Amer. Oil Chem. Soc. 40: 737~742 (1963年))。)。

【0010】

トリステアリンより低い融点とはいえ、アセトステアリンはなお高い融点、可塑性又は液体の脂肪を要求する食品製品の限定における用途を有する。事実、構造的に関連した化合物の融点は、一般的に分子量の減少に伴い減少する (また、中鎖から長鎖の飽和置換基を有するモノ及びジステアリンは、この規則に従う) にもかかわらず、 $C_{18}-C_n-C_{18}$ 及び $C_n-C_n-C_{18}$ 系列 (n は、2~6) のトリグリセリドの融点は、高い分子量である C_6 (カプロン酸) モノ及びジステアリン誘導体が低い分子量である C_2 (酢酸) モノ及びジステアリン誘導体よりも低い融点を規則的に示す (Jackson, F. L. ら, J. Amer. Chem. Soc. 73: 4280~4284頁 (1951年))、及び Jackson, F. L., Lutton, E. S., J. Amer. Chem. Soc. 7

4 : 4827 ~ 4829 (1952年))。ショートニング及びその他同種類の使用が示唆されるアセトステアリンを含む可塑性脂肪は、有意なレベルの不飽和脂肪を含むように処方され、また高い鹸化数を与えるか又は室温で液体である脂肪酸の有位なレベルを典型的に使用される (米国特許明細書第2614937号及びBaur, F. J., J. Amer. Oil Chem. Soc. 31 : 147 ~ 151 (1954年))。

【0011】

アセトステアリンは、はっきりとした融点を有するろう状の脂肪である。中鎖及び／又は長鎖の置換基をもつ脂肪と対照的に、アセトステアリンはまた普通でない多形を示す (同上文献及びFeuge, R. O., Food Technology 9 : 14 ~ 318 (1955年))。それらの融点や結晶の特性のため、その脂肪は肉、魚、チーズ及び飴のような食品製品のコーティング剤としての使用が示唆されている (米国特許明細書第2615159号及び米国特許明細書第2615160号)。この特性の組成物は、しばしば「ホットメルト」と呼ばれ、コーティングの寿命を延長するために抗生物質 (米国特許明細書第3192057号) 又は重合物質 (米国特許明細書第3388085号) を含んでもよい。

【0012】

酢酸、プロピオン酸及び酪酸、群として揮発性脂肪酸、とも呼ばれる短鎖脂肪酸は、これまで研究されてきた全てのほ乳動物種の大腸において発生する (Cummings, J. H., Gut 22 : 763 ~ 779 (1981年))。牛乳脂肪中の酪酸の小パーセントを除いて (例えば、約3.5 ~ 4%)、揮発性脂肪酸は、脂肪中でグリセロールへと自然にエステル化されることがまれであり、そのかわりに一般に腸内における発酵の遊離の副産物である。物理的に、短鎖脂肪酸は「性質上「脂肪様」では全くなく、事実、それらは、水と完全に混和性である親水性の物質である」 (Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 第4版、J. Wiley, New York, 1979年、第1巻、16 ~ 17頁)。

【0013】

短鎖酸及び短鎖残基をもつトリグリセリドの代謝について研究した初期報告は、脂肪中の栄養価と炭素原子数の間に規則的な関係を示さなかった（O z a k i . J . , B i o c h e m . Z . 177 : 156 ~ 167 (1926年) 163頁）。例えば、食餌の5%及び10%のレベルでラットに給餌した場合、トリアセチン及びトリブチリンは、試験された脂肪の最高20~25%で体重増加が得られ栄養性であった。ところが、トリプロピオニン及びトリイソバレリンは毒性であった（同上文献）。1929年に、エクステイン（E c k s t e i n）は、トリオレイン及び酪酸ナトリウムを給餌したラットは、同率で成長したことを報告した（J . B i o l . C h e m . 81 : 163 ~ 628 (1929年) 622頁）。

【0014】

1935年に、エル・イー・ホルト（L . E . H o l t .）らは、トリブチリンに富んだミルクを摂取した幼児は、バター脂肪の対照群（88.9%）の幼児より、一日当たり多い脂肪を保持した（90.1~90.2%）ことを観察した。その研究は、吸収は比較的短鎖である脂肪酸により助長されたと結論づけた（J . P e d . 6 : 427 ~ 480 (1935年)、表V I I I、445頁、及び結果、第4番、477頁）。同様の結果がトリアセチンで得られ、トリブチリン及びトリアセチンの吸収は、報告によればコーン油より優れており、しかしながらコーン油はより高いカロリーを生ずる（S n y d e r m a n , S . E . , ら A r c h . D i s . C h i l d h o o d 30 : 83 ~ 84頁 (1955年)）。ラット食餌中のグルコース及びでんぷんの半分をトリアセチン、トリプロピオニン、又はトリブチリンで置換することは、消化性、代謝性又は基礎エネルギー測定値に有意な影響を与えなかったが、より小さな体重の増加が、トリブチリンを摂取した2実験及びトリアセチンを摂取した1実験の動物において観察された（M c A t e e , J . W . ら , L i f e S c i , 7 : 769 ~ 775 (1968年)）。

【0015】

インビトロによる消化性研究では、トリブチリンは容易に腓臓リパーゼにより分解される。鎖長の関数として脂肪分解を測定したデータは、トリブチリンはそ

の他の基質より、はるかに迅速に加水分解されることを示しているが（参照、Sobotka, H., and Glick, D., J. Biol. Chem, 105:199~219 (1934年), 3つの同一のC₄~C₁₈のアシル基をもつトリグリセリドの比較、及びDesnuelle, P., and Savary, P., J. Lipid Res. 4:369-384 (1963年), 3つの同一のC₂~C₁₈のアシル基をもつトリグリセリドの比較)、しかしながら、ある報告はトリプロピオンがわずかによいと位置づけている(Weinstein, S. S., and Wynne, A. M., J. Biol. Chem, 112:641~649 (1936年), 3つの同一のC₂~C₆のアシル基をもつトリグリセリドの比較)、及びWillis, E. D., in Desnuelle, P., 編集, The Enzymes of Lipid Metabolism, Pergamon Press, N. Y., 1961年, 13~19頁, 3つの同一のC₂~C₁₈のアシル基をもつトリグリセリドの比較)。事実、トリブチリンはそのような良い基質である故に、及びトリグリセリドは均一溶液中で酵素測定を許容するべく十分な水溶性である故に、しばしばリパーゼの基質標準として選択される(Ravin, H. A., and Seligman, A. M., Arch. Biochem. Biophys. 42:337~354 (1953年) 353頁)。

【0016】

その他のリパーゼ剤は、容易に短鎖トリグリセリドを分解する。トリブチリンは、ヒトミルクリパーゼにより最大初期速度で加水分解されることがわかった。一方、ブタ肝臓リパーゼは、C₂~C₁₈ トリグリセリドを比較した研究において、いかなるその他よりもより早い等しい初期速度でトリプロピオン及びトリブチリンを加水分解した(Schonheyder, F., and Volqvartz, K., Enzymologia 11:178~185 (1943年))。ヒトミルク胆汁塩活性化リパーゼにより、トリブチリンはC₆~C₁₈ のトリグリセリドよりも、より早く加水分解された(Wang, C. S., ら, J. Biol. Chem. 258:9197~9202 (1983年))。肝臓のリパーゼにより、トリバレリンが最も早く加水分解され、トリブチリンが2番目に

早く加水分解された (S o b o t k a a n d G l i c k, 上記引用)。

【0017】

長鎖 ($C_{16} \sim C_{24}$) 脂肪酸をもつトリグリセリド及び短鎖脂肪酸をもつトリグリセリドと対照的に、中鎖トリグリセリド (一般的に種油又はラウリン脂肪より得られ、 $C_6 \sim C_{12}$ に、より好ましくは $C_8 \sim C_{10}$ の脂肪酸により置換されているものを包含する) は、特に重要である。なぜならば、それらは異なる異化経路を経て長鎖脂肪酸をもつトリグリセリドに比べて、より容易に吸収及び代謝されるからである (B a b a y a n V. K. による論評を参照、B e a r e - R o g e r s, J. 版, D i e t a r y F a t R e q u i r e m e n t s i n H e a l t h a n d D e v e l o p m e n t, A. O. C. S. 1988年、第5章、73~86頁)。それ故に、中鎖トリグリセリドは早産の幼児用調合乳及びいくつかの吸収不良症候群の治療に使用されてきた (同上文献)。H. K a u n i t z らによる給餌実験が、ラットの体重維持及び肥満制御において中鎖トリグリセリドの有用性を示した (J. A m e r. O i l C h e m. S o c. 35:10~13 (1957))。

【0018】

いくつかの研究グループは、中鎖置換基との組み合わせにおいてステアリン酸及び/又はベヘン酸を有するトリグリセリドが、低カロリー脂肪として使用されることを示唆することによって、中鎖脂肪酸の物理学的及び栄養学的特性を開発している (欧州公開特許公報 E P - A - 0 3 2 2 0 2 7 号 (中鎖置換基を $C_6 \sim C_{10}$ 残基からなると定義している) 及び日本国公開特許公報平成2年158695号 (中鎖置換基を $C_4 \sim C_{12}$ 残基からなると定義している))。しかしながら、後者の公報は C_4 脂肪酸の痕跡量のみを例示し、かつ0~1つの長鎖、不飽和残基をまた含むことを示唆していた。1位にステアリン酸を有し、かつその他の位置に中鎖の不飽和残基を有している低カロリートリグリセリド混合物がまた示唆されている (米国特許明細書第4832975号)。

【0019】

より最近では、数多くの文献が長鎖 ($C_{16} \sim C_{22}$) 及び短鎖 ($C_2 \sim C_4$) 脂肪酸残基の様々な組み合わせをもつトリグリセリドの混合物を含むカロリー

が低減された（9 kcal／g未満）脂肪組成物を記載している（参照、例えば、米国特許明細書第5258197号、米国特許明細書第5378490号、米国特許明細書第5407695号、米国特許明細書第5456939号、米国特許明細書第5552174号、米国特許明細書第5565232号及び米国特許明細書第5662953号）。様々な類似物がカルターフードサイエンス株式会社（ニューヨーク州、アードスリー）の取引名称「BENEFAT」として広く様々な使用のために市販されている。

【0020】

上記で述べた文献の全ては引用することにより、ここに完全に述べられているかの如く全ての目的に文献として取り込まれる。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】

長鎖及び短鎖脂肪酸残基の幅広い種類は、以下に述べる文献に例示されている（米国特許明細書第5258197号、米国特許明細書第5378490号、米国特許明細書第5407695号、米国特許明細書第5456939号、米国特許明細書第5552174号、米国特許明細書第5565232号及び米国特許明細書第5662953号）。一方、トリグリセリド混合物が、実質的に飽和されていることが明らかに好ましい。なぜならば、不飽和の存在はカロリー値に好ましくない寄与をするからである。

【0022】

これらの完全に飽和されたトリグリセリド混合物は、ショートニングやマーガリンのような可塑性脂肪用途に使用される。しかしながら、可塑性脂肪として機能するための適切な物理的特性をそれ自体が有し、かつ望ましい低カロリー値をなお維持する組成物を提供するための短鎖及び飽和長鎖残基の適切な組み合わせに達することはきわめて難しいということがわかった。一般に、カロリー値が厳密に制御されている場合、あまりにも固い又はやわらかい（油状）かのどちらかであり、可塑性脂肪組成物での使用のために、調整するために天然油又は固い脂肪のような一般的なトリグリセリド脂肪のような「可塑化添加剤」の慣用の添加を要求する脂肪が結果である。そのような慣用のトリグリセリド可塑化添加剤は

、例えば以前に引用した米国特許明細書第2614937号及び米国特許明細書第5378490号に開示されている。しかしながら、これらのトリグリセリド油又はハード脂肪の使用は、可塑性脂肪組成物のカロリー値に好ましくない。なぜならば、それらは、9 kcal / gを混合物に寄与するからである。

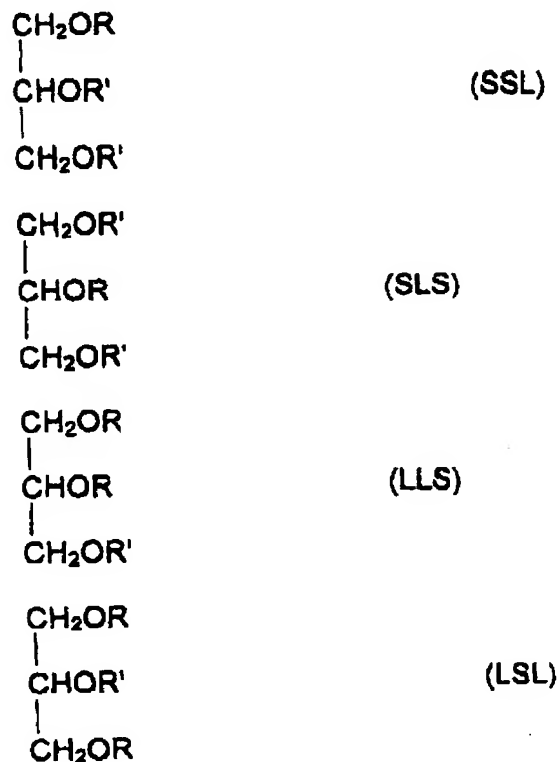
【0023】

それゆえ、トリグリセリド混合物を基礎とする可塑性脂肪組成物であつて、短鎖及び長鎖の組み合わせにおいて柔軟性を有し、現在の事実上飽和された種々の物の比較的低いカロリーの利点を維持している組成物を提供することが大いに望まれている。

【0024】

【課題を解決するための手段】

これら及びその他の目的は、下記式の2又はそれ以上のトリグリセリドのトリグリセリド混合物



(式中、各Rは独立に16～22個の炭素原子を有する長鎖脂肪酸残基であり、各R¹は独立にアセチル、プロピオニル及びブチリル基からなる群から選択さ

れる短鎖脂肪酸残基であり、

前記混合物はジ短鎖（式SSL及びSLS）種を約40重量%～約95重量%及びジ長鎖（式LLS及びLSL）種を約5重量%～約60重量%含み（重量%は、ジ短鎖種及びジ長鎖種の総重量に基づく）、

R基の約3重量%～約40重量%は不飽和であり、前記不飽和は実質上モノ不飽和である（重量%は、混合物中のR基の総重量に基づく）を含むカロリーが低減された可食性可塑性脂肪組成物であって、

前記トリグリセリド混合物は周囲温度で可塑性であり、かつ

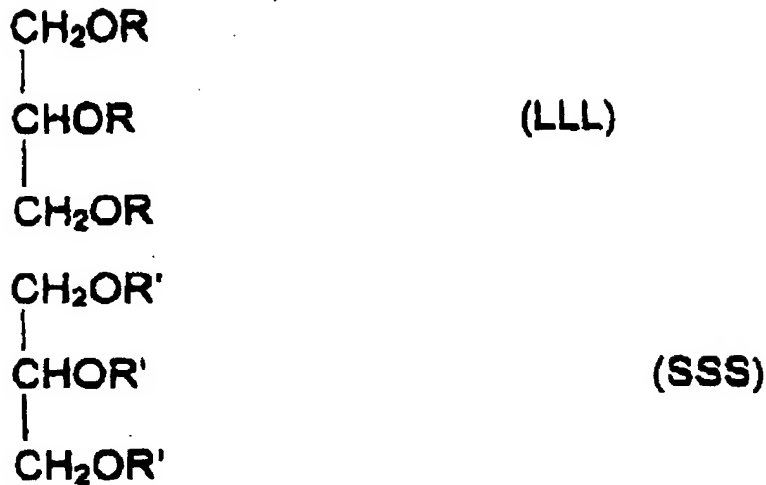
前記組成物はトリグリセリド可塑化添加剤を約20重量%以下含む（重量%は、組成物の総重量に基づく）ところの組成物を提供する本発明により達成される。

【0025】

「低減されたカロリー」とは、可塑性脂肪組成物が自然に生じる脂肪よりより少ないカロリー、すなわち9 kcal/gより低いカロリーを与えることを意味する。好ましくは、本発明による可塑性脂肪組成物は、約7 kcal/g未満、より好ましくは約6 kcal/g未満、特に5.5 kcal/g未満を与えるように処方される。

【0026】

本発明による可塑性脂肪組成物に使用されるトリグリセリドの混合物の調製方法に依存して、これらの混合物はまた、次式のトリグリセリドの少量を含んでもよい。



(式中、R及びR'は前に述べられた意味を有する)。しかしながら、該トリグリセリド混合物自体は、各々2重量%以下、好ましくは各々約1重量%以下のこれらトリ短鎖(SSS)又はトリ長鎖(LLL)のトリグリセリド種を含んでいることが好ましい。

【0027】

上に述べられたように、この発明に使われるトリグリセリドは、 $(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CHOH}$ の式を有するグリセロール、すなわち1, 2, 3-プロパントリオールにエステル化された3つの分子よりなるコンパウンドである。酸は、短鎖 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ の酸、飽和された長鎖 $\text{C}_{16} \sim \text{C}_{22}$ の酸、及びモノ不飽和長鎖 $\text{C}_{16} \sim \text{C}_{22}$ の酸から選択される。

【0028】

また、本発明の低カロリー可塑性脂肪の使用方法及びそれらを含む食品製品が開示される。本発明の低カロリー可塑性脂肪は、特にマーガリンやショートニングの脂肪組成物に有利である。

【0029】

また、脂肪含量の一部を本発明による可塑性脂肪組成物で置換することにより、ショートニングやマーガリンのような脂肪含有組成物のカロリー量を低減する方法を開示する。

【0030】

これら及び他の特性及び本発明の利点は、次の詳細な説明を読むことで、当業

者によりたやすく理解される。

【0031】

【発明の実施の形態】

本発明の実施において、カロリーが低減された可塑性脂肪は、短鎖 ($C_2 \sim C_4$ 、好ましくは $C_2 \sim C_3$) 酸残基及び一部がモノ不飽和である長鎖 ($C_{16} \sim C_{22}$) 脂肪酸残基にとんだトリグリセリドの混合物を用いて処方される。

【0032】

短鎖（揮発性）酸残基 R' は4個以下の炭素原子、好ましくは2又は3個の炭素原子を有する。 R' は、式 $SCOOH$ （式中、 S は1～3個の炭素原子を有する短鎖脂肪族基である）のカルボン酸から誘導される。以下に述べるとき、 R' が2, 3又は4個の炭素を有する場合、主として2, 3又は4個の炭素を有する R' 基をもつ組成物が含まれる。酸 $SCOOH$ によるグリセロール水酸基のアシル化は、エステル結合 ($-O-(CO)-$) によるグリセロール骨格への短鎖 S の結合を結果する。グリセリドに結合された1より大きい R' がある場合、 R' 基は同じか又は異なっているもよい。以下に使用する場合、「酸残基」なる語は、短鎖部（ここで S ）及びカルボニル基を含むアシル基、従って $R' = S-(CO)-$ をいう。

【0033】

短鎖 S は、酢酸（エタン酸）、プロピオン酸及び／又は酪酸（ブタン酸）から誘導されうる。ここに使用されるとき、化学名は異性体を含む。例えば、「酪酸」は、ノルマル酪酸（ブタン酸）及びイソ酪酸（2-メチルプロパン酸）を包含する。好ましい酸は、酢酸及びプロピオン酸、及びそれらの混合物である。

【0034】

長鎖脂肪酸残基 R は、16～22個、好ましくは16～20個の炭素原子を有する。 R は、脂肪部及びカルボニルを含むアシル基であり、式 $LCOOH$ （式中、 L は15～21個の炭素を有する脂肪族である）の脂肪酸に由来し、従って、 $R = L-(CO)-$ である。酸 $LCOOH$ によるグリセロール水酸基のアシル化は、エステル結合 ($-O-(CO)-$) のよるグリセロールの骨格への長鎖 L の結合を結果する。グリセロールの骨格に結合された1より多い R 基がある場合、

R基は同じか又は異なっているもよい。

【0035】

飽和されたR基は、適切な数の炭素原子を有する、任意の合成又は天然の、直鎖又は分枝の有機酸、例えばこれらに限られるものではないが、パルミチン酸（ヘキサデカン酸）、ステアリン酸（オクタデカン酸）、アラキジン酸（エイコサン酸）、ベヘン酸（ドコサン酸）及びその類似の酸から誘導されうる。飽和されたR基はまた、完全に水素添加されている不飽和酸由来でもよい。そのような不飽和脂肪酸の例は、これらに限られるものではないが、パルミトレイン酸（9-ヘキサデセン酸）、オレイン酸（シス-9-オクタデセン酸）、エラジン酸（トランス-9-オクタデセン酸）、バクセン酸（トランス-11-オクタデセン酸）、リノール酸（シス，シス-9，12-オクタデセジエン酸）、リノレン酸（9，12，15-オクタデカトリエン酸、及び6，9，12-オクタデカトリエン酸）、エレオステアリン酸（9，11，13-オクタデカトリエン酸）、アラキドン酸（5，8，11，14-エイコサテトラエン酸）及びその類似の酸を含む。化学名は、異性体の種類を含む。不飽和R基は、これら不飽和酸のモノ不飽和化された種類から、又は部分的に水素添加されたポリ不飽和種から直接誘導されうる。

【0036】

様々なR基は脂肪酸の混合物であることができ、例えば、水素添加されていない油、部分的に水素添加された油又は完全に水素添加された油、例えば、大豆油、ベニバナ油、ヒマワリ油、高オレイン酸ヒマワリ油、ゴマ油、ピーナッツ油、とうもろこし油、オリーブ油、米糠油、ババサー（b a b a s s u）ナッツ油、ヤシ油、カラシナの種子油、綿実油、けしの実油、低エルカ酸菜種油、高エルカ酸菜種油、シアバターの木油、マリン（m a r i n e）油、メドウフォウム（m e a d o w f o a m）油及びその他同種類の油に由来し得る。好ましい油は、最終のトリグリセリド混合物中における望ましいモノ不飽和含量を達成するために部分的に水素添加され得るものである。好ましい態様は、部分的に水素添加された大豆油、部分的に水素添加された綿実油、部分的に水素添加された魚油、部分的に水素添加されたヒマワリ油、部分的に水素添加されたサフラワー油、部分的

に水素添加されたカノーラ油、前記油の混合物と、前記した油の1又はそれ以上の完全に水素添加されたそのような油の混合物を使用する。

【0037】

油は、トリグリセリド混合物に混合する前又は後に水素添加されうる。

【0038】

長鎖及び短鎖の置換基は、好ましくは、トリグリセリドの混合物に自体で周囲温度（20℃）で可塑性である物理形状を与えるべく選択される。望まれる最終用途のためには、トリグリセリド混合物が不十分に可塑性（あまりにも固いか、あまりにも油性かのどちらか）である限り、油又はハード油のような通常のトリグリセリド可塑化添加剤の少量が、望ましい可塑性を達するために可塑性脂肪組成物に添加されうる。しかしながら、そのような通常のトリグリセリド可塑化添加剤は、最終組成物に望ましくないカロリー値を付加する故に、このことは好ましい選択ではない。本発明によれば、可塑性脂肪組成物は、可塑性脂肪組成物の全重量を基準として、そのような可塑化添加剤を20重量%以下、好ましくは約15重量%以下、さらに好ましくは約10重量%以下、なおさらに好ましくは約5重量%以下含み、特には実質的には含まない。

【0039】

R基の比較的小さい部分は、またココナッツ油のような油から誘導される中一長（ $C_{12} \sim C_{14}$ ）鎖脂肪酸残基（好ましくは、R基の重量を基準として10重量%以下である）で置き換えられてもよいが、このことは、トリグリセリド混合物のカロリー価を望ましくなく増し、また処方を選択を制限するかもしれない。

【0040】

本発明の利点は、L基への幾分のモノ不飽和の含有は、S基及びL基の選択ならびに混合物中のSLS、SSL、LLS及びLSL成分の比により、官能特性のより広くかつより容易な調整を可能にすることである。

【0041】

トリグリセリド混合物中のS基とL基のモル比は、慣用の水素又は炭素核磁気共鳴技術（以下、NMRと言う）又は当業者に知られている任意の定量的方法を

使用することにより決定されうる。

【0042】

官能特性がさらに変性されるように同じ（又は異なる）キャピラリー融点を有する脂肪のために固体含量を調整するために、短鎖及び長鎖酸残基、及び混合物中のSSL/SLS及びSLL/LSLの量の選択が使用されうる。「固体含量」なる語は、所定の温度において結晶形で存在する脂肪のパーセントを意味する。固体脂肪含量（以下、「S. F. C」と略する）は、周知の示差走査熱量計（DSC）技術を使用し決定される。

【0043】

トリグリセリド混合物中のLLS及びLSLの重量パーセントは、ジ長鎖及びジ短鎖種の総質量を基礎として約5重量%～約60重量%で変化し得る。好ましい実施態様において、LLS及びLSLの重量%が、約15重量%～約60重量%であり、さらに好ましくは約20重量%～約40重量%である。逆に、トリグリセリド混合物中のSSL及びSLSの重量%は、約40重量%～約95重量%、好ましくは約40重量%～約85重量%、さらに好ましくは約60重量%～約80重量%で変化し得る。

【0044】

加えて、R基の約3重量%～約40重量%、好ましくは約5重量%～約30重量%、特に約5重量%～約20重量%が不飽和である（重量%は、R基の総重量に基づく）。この不飽和は、実質上モノ不飽和であり、しかしながらポリ不飽和が水素添加された又は部分的に水素添加された油の原料からの不純物として少量存在し得る。

【0045】

本発明による低カロリー可塑性脂肪組成物を構成するトリグリセリド混合物は、当業者に知られている合成方法、例えば、トリグリセリドが長鎖及び短鎖残基形の望ましい組み合わせを有するような時間及び条件下で、グリセロール又はグリセロールエステルを脂肪酸、脂肪酸ハロゲン化物（特に塩化物）又は脂肪酸無水物で直接エステル化する、又はグリセロールを脂肪酸エステルとエステル交換する、又は長鎖及び短鎖のトリグリセリドの分子間エステル化して調製してもよ

い。トリグリセリド調製物のための出発物質は市販で得られ、又は天然資源より分離されてもよい。代わりに、成分トリグリセリドは、天然又は加工処理された脂肪又は油、又はそれらのフラクションから分離されてもよい。

【0046】

トリグリセリド混合物を調製する好ましい方法は、トリアセチン、トリプロピオン及び／又はトリブチリンと部分的に水素添加された油（又はそれと完全に水素添加された油の混合物）のランダムな分子間エステル化反応を使用することである。そのようなランダムな分子間エステル化反応の方法は、前に組み入れた米国特許明細書第2614937号、米国特許明細書第5258197号、米国特許明細書第5378490号、米国特許明細書第5407695号、米国特許明細書第5456939号、米国特許明細書第5552174号、米国特許明細書第5565232号及び米国特許明細書第5662953号、並びに同様に米国特許明細書第2615160号、米国特許明細書第5434278号、英国特許明細書第791165号、英国特許明細書第822730号及び国際特許公開公報95/16014号（上記文献は、引用することによりあたかも完全に述べられているように、全ての目的のためにここに取り込まれる）によって例示されるように、一般的に当該技術でよく知られている。

【0047】

本発明の低カロリー可塑性脂肪組成物は、任意の適当な食物組成物に混入されることができ、または任意の可食性物質とともに使用されうる。それらは好ましくは、可食性物質によりもたらされるカロリー量の有意な減少を提供するように、可食性物質に使用される全カロリー値脂肪の少なくとも一部を置き代えるように使用される。例えば、約10重量%又はそれ以上の置換がこの目的のために有効であり、少なくとも約25重量%、より特に50重量%、75重量%、90重量%の置換、多くの場合100重量%以上の置換でさえ多くの場合に望まれる（重量%は、可食性物質中における全カロリー値脂肪に基づく）。

【0048】

「可食性物質」なる語は広義であり、栄養を目的としているか否かを問わず、食べられるすべてのものを含む。

【0049】

その他の食物材料に加えて、天然又は合成脂肪の完全又は一部の置換において、本発明のカロリーが低減された可塑性脂肪を含むことができる脂肪含有可食物質の代表は、マーガリン、マーガリン代替物及びマーガリン混合物、風味がつけられたパン又はビスケットスプレッド、砂糖衣 (frosting) 及びフィリング (filling)、ベーカリー製品 (例えばケーキ、パン、ロールパン、ペストリー、クッキー、ビスケット及びセイバリークラッカー)、及びこれらのいずれかのための混合物又は材料プレミックスである。

【0050】

カロリーが低減された可塑性脂肪は、ショートニング、及び油相及び水相からなる脂肪含有可食性エマルジョン (マーガリンのように脂肪を多く含むもの及び低脂肪スプレッドのように水を多く含むものを包含する) 中の脂肪代替物として使用することに特に有利であることがわかった。そのようなショートニングや可食性のエマルジョン及びマーガリンの調整及び使用は、上記で組み入れた文献の多く、並びに全ての目的のために引用することによって、ここに記載されているかのように組み入れられる下記の文献によって例示されるように、当業者にとって一般的によく知られている。

【0051】

Moran, David P. J., and Kanesh K. Rajah, 編集、「Fats in Food Products」、Glasgow: Blackie Academic and Professional, 1994年。

【0052】

Richard D, O'Brien. 「Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications」、Technomic Pub. Co., 1997年。

【0053】

Alton E, Bailey 編集 「Bailey's Industrial Oil & Fat Products: Edible Oil and

d Fat Products: Processing Technology」、第4巻、John Wiley & Sons (第5版) 1995年。

【0054】

さらに詳細のために、これらの様々な文献を参照しうる。

【0055】

次の実施例は、本発明をさらに例示及び説明するために示されるが、いかなる事項においても限定してとらえらえるべきではない。特に他に示されなければ、全ての部及びパーセントは重量により、記載されている方法の特定の段階における重量に基づく。

【0056】

【実施例】

【実施例1】

トリプロピオン (ケモキシ インターナショナル社) 38 kg、完全に水素添加された大豆油 72 kg (エーシー フムコドリテックス S2IV) 及び部分的に水素添加された大豆油 14 kg (エーシー フムコ ドリテックス S40IV) の混合物は、80～85℃に加熱され、ほぼ300 mmHgの圧力でかき混ぜながら乾燥された。かく拌を続けながら、ナトリウムメトキシド 707 g を添加した。混合物を、わずかな減圧下で110℃で加熱し、3時間攪拌した。反応は、酸性漂白土 13 kg (ソロモン トンシル エフエフ) の添加により停止された。漂白土はろ過により除かれ、ろ液は約155℃、 310×10^{-3} mmHgで蒸留された。次に残査は、約260℃、 1×10^{-3} mmHg以下の圧力で蒸留された。蒸留物の一部を、約160℃、1 mmHgで水蒸気脱臭した。

【0057】

製品は、ジ短鎖トリグリセリド (SSL及びSLS) 67%及びジ長鎖トリグリセリド (SLL及びLSL) 29%を含んでおり、重量%で次に示す下記の脂肪酸プロファイルを持っていた: (C3 25%, C16 (モノ不飽和) 3%、C16 (飽和) 9%、C18 (モノ不飽和) 6%及びC18 (飽和) 57%)。

【0058】

【実施例2】

実施例1の製品が、完全に水素添加された大豆油5%重量と配合された。

【0059】

【実施例3】

実施例1の製品が、完全に水素添加された大豆油10%重量と配合された。

【0060】

上記記述は、本発明をどのように実施するか、当業者に教えることが目的であり、本記載を読むことにより熟練者に明らかになる全ての明らかな改良及び変化を説明するつもりではない。しかしながら、全てのそのような明らかな改良や変化は、特許請求の範囲に定義されている本発明の範囲に含まれることを意図している。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A23D7/00 A23D7/015 A23D9/00		International Application No. PCT/US 99/20643
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A23D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 552 174 A (CHRYSAM MICHAEL M ET AL) 3 September 1996 (1996-09-03) cited in the application column 9, line 28-36 column 12, line 44-50 column 28, line 31-35 claims 3,9,21,22	1-5,7-16
Y		6
Y	WO 92 10105 A (NABISCO BRANDS INC) 25 June 1992 (1992-06-25) claim 9	6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 November 1999		Date of issuing of the international search report 06/12/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentplan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3040, Tx. 91 651 apo nl, Fax: (+31-70) 340-3010		Authorized officer Rooney, K

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern: at Application No

PCT/US 99/20643

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5552174 A	03-09-1996	US 5456939 A	10-10-1995
		US 5378490 A	03-01-1995
		US 5258197 A	02-11-1993
		US 5565232 A	15-10-1996
		US 5662953 A	02-09-1995
		US 5411756 A	02-05-1995
		US 5391383 A	21-02-1995
		US 5434278 A	18-07-1995
		US 5380544 A	10-01-1995
		US 5268192 A	07-12-1995
		US 5407695 A	18-04-1995
		US 5240726 A	31-08-1993
		US 5362508 A	08-11-1994
		US 5380538 A	10-01-1995
		US 5374440 A	20-12-1994
		AT 181210 T	15-07-1999
		CA 2097800 A	08-06-1992
		DE 69131354 D	22-07-1999
		EP 0560944 A	22-09-1993
		JP 6506106 T	14-07-1994
		WO 9210105 A	25-06-1993
		AU 6509090 A	18-04-1991
		CA 2042057 A	21-03-1991
		EP 0445278 A	11-09-1991
		JP 4501812 T	02-04-1992
		WO 9103944 A	04-04-1991
		CA 2105577 A	07-09-1992
		EP 0724389 A	07-08-1996
		WO 9215200 A	17-09-1992
WO 9210105 A	25-06-1992	AT 181210 T	15-07-1999
		CA 2097800 A	08-06-1992
		DE 69131354 D	22-07-1999
		EP 0560944 A	22-09-1993
		JP 6506106 T	14-07-1994
		US 5391383 A	21-02-1995
		US 5434278 A	18-07-1995
		US 5380544 A	10-01-1995
		US 5378490 A	03-01-1995
		US 5456939 A	10-10-1995
		US 5411756 A	02-05-1995
		US 5552174 A	03-09-1996
		US 5565232 A	15-10-1996
		US 5662953 A	02-09-1997
		US 5258197 A	02-11-1993
		US 5407695 A	18-04-1995
		US 5362508 A	08-11-1994
		US 5380538 A	10-01-1995
		US 5374440 A	20-12-1994

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

Fターム(参考) 4B018 LB01 LE01 LE04 MD10 MD15
ME01 MF02 MF10
4B026 DC05 DG05 DG06 DG08 DG09
DH03 DH05 DP03 DX02
4H059 BA33 BB02 BB03 BB06 BC13
CA34 CA35 DA30

THIS PAGE BLANK (USPTO)